

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-192423

(43)Date of publication of application : 12.07.1994

(51)Int.Cl.

C08G 75/02

(21)Application number : 05-259968

(71)Applicant : PHILLIPS PETROLEUM CO

(22)Date of filing : 18.10.1993

(72)Inventor : CLARK JR EARL
SCOGGINS LACY EUGENE

(30)Priority

Priority number : 92 965642 Priority date : 23.10.1992 Priority country : US

(54) PRODUCTION OF POLY(ARYLENE SULFIDE) POLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To purify a poly(arylene sulfide) polymer by removing oligomers and non-polymeric impurities from the poly(arylene sulfide) polymer.

CONSTITUTION: A purified poly(arylene sulfide) polymer free from oligomers or non-polymeric impurities is obtained by contacting a poly(arylene sulfide) polymer containing oligomers and non-polymeric impurities just after polymerization with a solvent at a sufficient temperature to substantially remove the oligomers and impurities and at a temperature not to dissolve the poly(arylene sulfide) polymer, and separating the polymer from the solution containing the oligomers and impurities at an elevated temperature.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-192423

(43)公開日 平成6年(1994)7月12日

(51)Int.Cl.⁵

C 0 8 G 75/02

識別記号

NTX

庁内整理番号

7308-4J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数10(全 11 頁)

(21)出願番号 特願平5-259968

(22)出願日 平成5年(1993)10月18日

(31)優先権主張番号 9 6 5 6 4 2

(32)優先日 1992年10月23日

(33)優先権主張国 米国 (U S)

(71)出願人 590000499

フィリップス・ペトロリウム・カンパニー
PHILLIPS PETROLEUM
COMPANY

アメリカ合衆国オクラホマ州パートルズヴ
ィル (番地なし)

(72)発明者 アール・クラーク, ジュニア

アメリカ合衆国オクラホマ州74006, パー
トルズビル, アーバー・ドライブ 1003

(72)発明者 レシー・ユージーン・スコッグINS

アメリカ合衆国オクラホマ州74006, パー
トルズビル, ラリアト・ドライブ 1310

(74)代理人 弁理士 湯浅 恭三 (外6名)

(54)【発明の名称】 ポリ (アリーレンスルフィド) ポリマーの精製方法

(57)【要約】

【目的】 ポリ (アリーレンスルフィド) ポリマーからオリゴマーと非ポリマー不純物を除去してポリ (アリーレンスルフィド) ポリマーを精製する方法。

【構成】 重合した直後の、オリゴマーと非ポリマー不純物を含有するポリ (アリーレンスルフィド) ポリマーを、実質的にオリゴマーと不純物を除去するに足る温度で而もポリ (アリーレンスルフィド) ポリマーは溶解しない温度で、溶剤と接触させ；次いで高められた温度で、オリゴマーと不純物を含有する溶液からポリマーを分離することによってオリゴマーと非ポリマー不純物を含まない精製されたポリ (アリーレンスルフィド) ポリマーが得られる。この方法によって製造されるポリマー製品に就いても同じく開示される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 オリゴマーと非・ポリマーの不純物を除去してポリ（アリーレンスルフィド）ポリマーを精製する方法であって、

a) ポリ（アリーレンスルフィド）ポリマー、オリゴマー及び非・ポリマーの不純物を、前記オリゴマーと非・ポリマーの不純物とを溶解するのに足る高い温度であるが、しかし、前記ポリ（アリーレンスルフィド）ポリマーを溶解する程には高くない温度である第一の高められた温度で適当な溶剤と実質的に接触させ、このようにしてスラリーを形成し；そして

b) 前記オリゴマーと不純物を含む前記溶剤から前記ポリ（アリーレンスルフィド）ポリマーを、前記オリゴマーと不純物を前記溶剤中に溶解した状態に保つのに十分高い第二の高められた温度で分離する；各段階を含む、前記から成る、ポリ（アリーレンスルフィド）ポリマーの精製方法。

【請求項2】 前記溶剤がアミド、ラクタム、スルホン、スルフィド、エーテル又はハロゲン化芳香族化合物である請求項1記載の方法。

【請求項3】 前記ポリ（アリーレンスルフィド）がポリ（フェニレンスルフィド）である請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】 前記第一の高められた温度が約140℃～約205℃の範囲にある請求項1乃至3のいずれか一つに記載の方法。

【請求項5】 前記第二の高められた温度が約140℃～約205℃の範囲にある請求項1乃至4のいずれか一つに記載の方法。

【請求項6】 前記溶剤がN・メチル・2・ピロリドンである請求項1乃至5のいずれか一つに記載の方法。

【請求項7】 段階b)の後に更に前記精製されたポリマーを追加重量の適当な溶剤と約80℃～約205℃の範囲の温度で接触させることを更に含む請求項1乃至6のいずれか一つに記載の方法。

【請求項8】 前記精製されたポリマーを脱イオン水を用いて約40℃～約100℃の範囲の温度で一回又は一回以上洗浄することを更に含む請求項7記載の方法。

【請求項9】 段階b)で前記精製されたポリマーから分離される前記オリゴマーと不純物を含む前記溶剤をその後の重合に反応物として使用する請求項1乃至8のいずれか一つに記載の方法。

【請求項10】 前記スラリー中に含まれる前記ポリ（アリーレンスルフィド）ポリマーの濃度が約5重量パーセント未満である請求項1乃至9のいずれか一つに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明はポリ（アリーレンスルフィド）ポリマーの精製方法とそれによって製造される組成物に関する。更に詳しくは、より好ましい面ではこの発明はポリ

（アリーレンスルフィド）ポリマーからオリゴマーと非ポリマー不純物の除去とそれによって製造される組成物に関する。

【0002】ポリ（アリーレンスルフィド）ポリマーは当該技術に公知のものであり、その望ましい耐熱性と耐薬品性の故に広い用途を見出してきた。ポリ（アリーレンスルフィド）ポリマーは、当該技術に熟練した人々に周知の各種の方法によって、フィルム、繊維、複合材料、成型部品の製造に有用である。

【0003】ポリ（フェニレンスルフィド）ポリマー製品に含まれるオリゴマーとポリマーの副産物は、或る種の加工上の問題と最終製品の問題の原因になっている。ポリマー中の高いオリゴマー濃度由来の問題には、金型のプレートアウト、ダイ前面の付着物、排気ダクトの汚染、成型部品に気泡の混入、腐食、射出成型中の垂れ落ち、射出成型中のオフガス（off-gassing）などの問題がある。ポリ（フェニレンスルフィド）生成物からオリゴマーの幾分かを除去する為に溶剤抽出法が用いられてきたが、しかし、抽出後でも有害なオリゴマー濃度が普通は残る。このような訳で、オリゴマーと非ポリマー不純物の改良された除去技術に対する必要性は依然として存在する。

【0004】従って、オリゴマーと不純物の少ないポリ（アリーレンスルフィド）ポリマーの製造方法を持つことは望ましいだろう。

【0005】本発明に従えば、ポリ（アリーレンスルフィド）ポリマーは望ましくないオリゴマーと非ポリマー成分を除去するプロセスに掛けられる。ポリ（アリーレンスルフィド）ポリマーを、オリゴマーと非ポリマー不純物を溶解するに足る温度だが、しかしポリ（アリーレンスルフィド）ポリマーを溶解するに足らない温度で溶剤と接触させる。次に、得られるスラリーを高められた温度で分離に掛けて固体の精製したポリ（アリーレンスルフィド）ポリマー製品を取り出し、それによってポリ（アリーレンスルフィド）ポリマーから液体のオリゴマーと非ポリマー不純物を除去する。

【0006】本発明の好ましい具体例では、ポリ（アリーレンスルフィド）／溶剤のスラリーを、水を除去する為の脱水段階に掛け、そして溶解しているオリゴマーと不純物からポリ（アリーレンスルフィド）ポリマー分離した後、ポリ（アリーレンスルフィド）ポリマーを追加重量の溶剤を用いて高められた温度で一回又は一回以上洗浄する段階を続け、残留するオリゴマーと不純物を除去する。最後に、ポリマーを脱イオン水を用いて高められた温度で一回又は一回以上洗浄して残留する溶剤が有れば除去する。

【0007】本発明の中で有用なポリ（アリーレンスルフィド）ポリマーは、当該技術に通常の熟練度を持つ人々に公知の任意の方法に従って調製される。例えば、米国特許第3,354,129号、同第3,919,17

7号、同第4、038、261号、同第4、038、262号、同第4、116、947号、同第4、282、347号、同第4、350、810号各明細書に開示された方法で製造されるような物である。これら全部の特許を参考として本明細書に組み入れる。ポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーは、一般にジハロ置換芳香族化合物、硫黄源および極性の有機化合物(場合により、アルカリ金属カルボン酸塩および/またはポリハロ芳香族化合物の存在で)を含む反応物を重合条件下に接触させることによって調製される。

【0008】本発明の目的に適当なポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーの例は、ポリ(2,4-トルエンスルフィド)、ポリ(4,4'-ビフェニレンスルフィド)及びポリ(フェニレンスルフィド)を含む。利用し易さとポリマーの持つ望ましい性質(例えば、高い耐薬品性、難燃性、及び高い強度と硬さなど)の為に、ポリ(フェニレンスルフィド)が現在好ましいポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーである。

【0009】ポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーの調製中に、或る種の副産物とオリゴマーが形成される。これらの非ポリマーの副産物とオリゴマーは、回収中にポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーと会合するようになる。ここで用いている“オリゴマー”という言葉は、約15以下の数のモノマーによって構成されている単位を含む化合物を意味している。非ポリマーの不純物は、未反応のモノマーとアルカリ金属カルボン酸塩のような別の反応物質、及び副反応の生成物などを含む。適当な溶剤中に溶解させることによって除去できる非ポリマー不純物は、反応中に副産物として製造されるアルカリ金属ハロゲン化物を含むことを意味しない。この物質は、典型的にポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーの通常の回収中に除去される。若しも本発明で用いられるポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーがアルカリ金属ハロゲン化物を含むならば、ポリ(アリーレンスルフィド)ポリマー、オリゴマー及び非ポリマーの不純物を溶剤と接触させる前に、無理の無い範囲内で可能な限り多くを除去するのが望ましい。除去は、例えば、ポリマーを水で、随意には高められた温度で、洗浄することによって行なうことができる。

【0010】本発明では適当な如何なる溶剤でも使用することができる。適当な溶剤とは、オリゴマーと非ポリマー不純物を実質的に溶解できるような物である。そのような溶剤は使用する温度と圧力に於いて常に液体を保つべきである。オリゴマーと非ポリマー不純物を溶解する為に本発明で有用な溶剤には、アミド、ラクタム、スルホン、エーテル及びハロゲン化芳香族炭化水素があるが、これらに限定されない。本発明に有用なアミドとラクタムの例は、テトラメチル尿素、N、N'-エチレンジピロリドン、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン、N-シクロヘキシルピロリドン、カプロラクタ

ム、N-メチルカプロラクタム、ヘキサメチルホスホルアミドである。本発明に溶剤として有用な可能性のあるスルホンは、スルホラン、ジフェニルスルホン、塩素化ジフェニルスルホンを含む。本発明で可能性のある有用なスルフィドの例は、ジフェニルスルフィドと塩素化ジフェニルスルフィドである。本発明で溶剤として有用と考えられるエーテルは、ジフェニルエーテルと塩素化ジフェニルエーテルを含む。クロロナフタレンは本発明で溶剤として有用な好ましいハロゲン化芳香族炭化水素である。

【0011】オリゴマーと非ポリマー不純物を溶解するのに溶剤の任意の適当量を使用することができる。

【0012】使用される溶剤の量は、オリゴマーと不純物の除去量を最大化する為に出来るだけ多量のポリマーを接触させるに足る量であるべきである。スラリー取扱装置を利用する為に、溶剤中のポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーの濃度が約50重量%以下になるような溶剤量を用いるのが差し当たって好ましい。使用される溶剤の量の上限は、実用的な(装置などの)面と経済的な面の考慮に基づくだろう。ポリマーの重量1に対する溶剤の重量比が約10の範囲を超えないことが差し当たり好ましい。

【0013】オリゴマーと不純物を溶解する段階中に存在する水の量は、一般に除去されるオリゴマーと不純物の量を最大化する為に最小限にすべきである。

【0014】従って、ポリ(アリーレンスルフィド)ポリマー、オリゴマー及び不純物は、存在する水の少なくとも一部分を除去する為に脱水段階または乾燥段階に掛けることが好ましい。ポリマー、オリゴマー及び不純物を溶剤と混合し、存在する水の少なくとも約75重量%、好ましくは90~100重量%を除去することを前提に混合物を約140℃~約205℃、好ましくは180~205℃の範囲の温度に加熱するのが差し当たって好ましい。

【0015】ポリ(アリーレンスルフィド)ポリマー、オリゴマー及び非ポリマー不純物を溶解する段階では、適当な任意の温度を使用することができる。使用する温度は、どのようなポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーと溶剤を使用するか又それ以外に追加の成分が存在するかどうかに応じて変化するだろう。例えば、オリゴマーと非ポリマー不純物をN-メチル-2-ピロリドンに溶解するのに要する温度は、典型的には約140℃~約205℃である。一般に、約300℃を超えるような温度は避けるべきである。その理由は、この温度以上ではポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーが劣化し始める又は反応し始めるか及び/又は溶剤が沸騰し始めるからである。更に、オリゴマーと不純物の溶解を更に促進する為にスラリーを攪拌することが好ましい。

【0016】溶剤をポリマー、オリゴマー及び不純物と接触させるに要する時間とは、オリゴマーと不純物の溶

解に必要な時間のことである。一般に、時間は溶剤をポリマー、オリゴマー及び不純物と接触させるに要する時間から約75分間まで変化するだろう。もっと長い時間を用いることもできるが、除去される追加のオリゴマーと不純物の量は、典型的に製造プロセスを延長するコストを正当化しない筈である。溶剤をポリマー、オリゴマー及び不純物と接触させる時間は約30分以下にするのが差し当たって好ましい。

【0017】オリゴマーと不純物ポリマーを溶解した後、その溶液から固体ポリマーの分離を開始する。分離プロセスの間は溶解した不純物が確かに溶液中に留まるようにスラリー温度は高められた温度に保つ。

【0018】ポリ(フェニレンスルフィド)ポリマーの場合は、濾過は一般に約140℃～約205℃、好ましくは180～205℃の範囲の温度で行なわれる。

【0019】分離段階は、液体から固体を分離する為の当該技術に通常の熟練を有する人々には公知の如何なる方法によっても、例えば、濾過または遠心分離のような方法によって行なうことができる。得られたポリ(フェニレンスルフィド)ポリマーは、残留する少量のオリゴマー及び／又は不純物を除去する為に洗浄するか又は溶剤を用いて抽出することができる。好ましくは、少なくとも一回の溶剤洗浄を高められた温度で行なう。溶剤は、好ましくは本発明の第一段階でオリゴマーと不純物の溶解に使用される溶剤である。好ましくは、溶剤はポリマーと接触させる前に約80℃～約205℃、好ましくは100～200℃に加熱される。

【0020】ポリマーは高められた温度で一回又は一回以上溶剤で洗浄し、次いで回収することができる。

【0021】回収後のポリマーと一緒に残っている溶剤を除去する為に、溶剤による洗浄段階(単数又は複数の段階)の後に高められた温度で少なくとも一回の脱イオン水による洗浄が続くのが好ましい。水洗浄は、好ましくは約40℃～約100℃、好ましくは60～100℃の範囲の温度で行なわれる。ポリマーの重量を基準として、ポリマーの溶剤含量を少なくとも約3重量%又はそれ以下に減少する為に十分な水洗浄を行なうのが好ましい。

【0022】本発明方法の好ましい具体例は図1に描かれている。図1を参照すると、水、オリゴマー及び不純物を含むポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーは流れ1を通過して脱水容器2に送られる。同じく流れ3を通して溶剤が容器2に加えられる。水はオーバーヘッド流5を通して除去され、脱水されたポリマー／オリゴマー／不純物／溶剤の混合物は底流7を通して抽出容器6に送られる。抽出段階から得られたスラリーは流れ9を通して分離手段8に送られ、そこで溶解したオリゴマーと不純物を含む溶剤は流れ11を介して別の重合にリサイクルされるか又は廃棄される。精製されたポリマーは流れ13を通過して溶剤洗浄容器10に送られ、次いで分離手

段12に送られて其処で溶剤濾液は分離され、流れ17を介してリサイクルされるか又は廃棄される。更に精製されたポリマーは流れ19を通して、各洗浄の後に続く分離手段16、20、24を有する一連の熱水洗浄タンク14、18、22に送られる。精製されたポリマーは、流れ21、23、27、29、33、35を通過して前に進み、最後に乾燥機26に達する。洗浄タンクには脱イオン水が加えられ、夫れぞれ流れ39、37、31を経て水洗浄タンクにリサイクルされる。

10 【0023】本発明の方法によって製造されたポリマーは生のまま(neat、何も加えずに)使用されるか、又は種々の添加剤、充填剤(又は増量剤)、強化材と混合して、繊維、射出成型用のコンパウンド、又は繊維強化した複合材料の製造などの各種の用途に用いられる。

【0024】本発明とその有利点を更に良く理解して貰うことは、下記の実施例を参照することによって与えられるだろう。実施例は単に本発明の実施を例示するのが目的で、いかなる意味に於いても本発明の範囲、即ち特許請求の範囲の記載を限定するものとして読まれるべきではない。本発明の本質と精神から外れること無しに行なわれる如何なる合理的な変法と修正法も我々が希望し、探し求めている特許権保護の範囲内にあるものと考えられる。

【0025】

【実施例】下記の実施例では、ポリフェニレンスルフィド(略してPPS)の溶融流量を、ASTM D 1238-86、手順B-自動タイマーでの流量測定法、5分間の予熱が使えるように一部修正した条件316/5.0の方法によって測定した。溶融流量の値は10分間当たりのグラム数(g/10分)で表わされる。

【0026】ポリマーの分子量測定は、水素炎イオン化検出器に接続した特別製作の高温ゲル透過クロマトグラフィー装置の上で行なった。測定は220℃の1-クロロナフタレンの中で行なった。結果はモル当たりのグラム単位(g/モル)で表わした重量平均分子量(Mw)により報告される。標準校正にはポリスチレンを使用する。

【0027】ポリマーサンプル中に存在する揮発性化合物の相対的な量は、水晶微量はかり(QCM)を用いて測定した。この試験は固体のPPSサンプルから揮発性物質を蒸発させ、その蒸気を水冷の振動水晶の上に集め、凝縮した物質の量を振動水晶の振動数の変化によって推定することを含む。PPSポリマーの秤量したサンプルを、振動水晶を含む蓋で覆った加熱した(290℃)ステンレス鋼のピーカーの底に入れた。水晶の上に蒸気が凝縮するにつれて水晶の共鳴振動数は蓄積した物質の量に比例して減少した。試験値は、30分間の試験時間中に起こった水晶の振動数の変化に比例する無次元の相対数によって報告される。報告された値が低いということは、試験サンプルが高いQCM値を持つサンプル

よりも低水準の揮発性物質を持っていたことを示す。

【0028】ポリマーの灰分含量はポリマーの秤量したサンプルを白金皿の中で燃焼させて測定した。残留炭質物質は白金皿とその中の物をマッフル炉の中で540℃で加熱することによって除去した。残渣（灰分）の重量は、ポリマーの最初の重量のパーセンテージで表わす。

【0029】

【実施例I】この実施例はPPSの典型的な重合とフラッシュ回収を例示し、ポリマーの揮発成分の水準を低下させる為のPPS抽出法を示す。PPSは、水性の水酸化ナトリウム（NaOH）、水性の水硫化ナトリウム（NaSH）、酢酸ナトリウム、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）及びp-ジクロロベンゼン（DCB）を用いて340リットル容の反応器の中で調製した。

【0030】水性のNaOHと水性のNaSHを別々の加熱容器の中で予備混合した。加温した（約115℃）液体混合物を、NMPと酢酸ナトリウムの入った反応器に装入し、続いてNMPのフラッシュをした。この混合物を脱水段階に掛けて、水と若干のNMPを蒸留によって反応器から除去した。

【0031】次に、溶融したDCBを反応器に約225～230℃で装入し、反応混合物を約230℃の温度で1時間、次に約264℃で2時間保持した。反応器の内容物を別の容器に移すと、自然に生じた減圧状態でNMPと他の揮発成分を回収の為に頭上からフラッシュさせた。

【0032】フラッシング操作に続いて、反応混合物を周囲温度で454Lの脱イオン水を用いて2回洗浄し、更に300Lの脱イオン水を用いて177℃で一回、150mLの酢酸を含む300Lの脱イオン水を用いて177℃で一回洗浄した。洗浄/リンス液体からPPSを分離する為にPPSのスラリー濾過を使用した。

【0033】水で濡れた、濾過したPPSポリマー（ポリマーAと名付ける）の一部を下記の抽出に使用した。177℃の脱イオン水で洗浄した後に集めた濡れたポリマーの別の部分を乾燥して対照サンプルA1を製造し

た。この物は溶融流量が432g/10分で、QCM値が2.4であった。

【0034】表Iに要約する各抽出のシーケンスで水分を含むケーキAを610gのNMPと、凝縮器を備えた丸底の2リットル容のフラスコの中で混合し、次に水と若干のNMPを除去する為の脱水段階の中で混合物を約200℃に加熱した。

【0035】実験1～3で得られたスラリーを60分で約205℃の温度に更に加熱し、実験4のスラリーは直ちに濾過した。抽出されたポリマーを回収する為に、抽出した熱いスラリーの濾過は濾紙の上か又は270メッシュのスクリーンの上で行ない、次いで200℃で610gのNMPを用いてリンスした。抽出液とリンスからのNMP濾液は、後の実施例IVの中でのPPS重合に使用する為に一時保存した。

【0036】リンススラリーを濾過した後、NMP-湿潤ポリマーケーキは、ポリマーからNMPを除去する為の向流水洗浄で出るシーケンシャルの（逐次連続する）溶液をシミュレートする為に、異なる種々の量のNMPを含む脱イオン水を用いて60分間還流下に（約100℃）3回洗浄した。三つの洗浄溶液は、夫れぞれ1）20gのNMPと380gの水、2）4gのNMPと396gの水、3）400gの水を含んでいた。

【0037】最終の、洗浄したPPSサンプルはアセトンでリンスし、乾燥し、評価した。表Iは処理条件と試験結果を含む。製品の溶融流量とQCM値は、対照ポリマーA1の対応する値から減少している。結果は、抽出のプロセスが一部の低分子量物質を除去したことを示している。

【0038】元の湿潤ケーキが約100gの乾燥ポリマーを含んでいたと仮定すると、90重量パーセント以上のPPSが実験1と2で回収されたことになる。実験3と4では、250メッシュのスクリーンを通過した損失分の為にポリマーの回収量は少なかった。

【0039】

表 I
PPSの処理*

	ポリマー			
	1	2	3	4
<u>脱水段階</u>				
温度, °C	200	200	200	200
頭上からのNMP, g	20.7	30.2	27.2	25.1
頭上からのH ₂ O, g	130.8	133.2	132.2	136.4
<u>抽出段階</u>				
時間, 分	60	60	60	0
スクリーン	濾紙	濾紙	270メッシュ	270メッシュ
<u>リンス段階</u>				
スクリーン	濾紙	濾紙	270メッシュ	270メッシュ
<u>回収したPPS</u>				
重量, g	92.4	90.9	75.1	75.6
溶融流量, g/10分	194	197	199	213
290°CでのQCM	0.8	**	**	**

注) * 出発物質のPPS, 乾燥流量=432g/10分。

** 測定せず

抽出プロセスによるPPSの変化は、対照ポリマーA1とポリマー1のゲル透過クロマトグラフィー(GPC)の結果(図1)に明瞭に示されている。重量平均分子量(Mw)(A1のMw=41,950で、ポリマー1のMw=47,890)もクロマトグラフ(図1)も、低分子量の盛り上がり(こぶ)がA1には存在し、抽出したポリマー1には存在しないことを示している。

【0040】

【実施例II】種々の脱水、抽出、及びリンス温度が回収されたポリマーに与える効果を実証する為に更に三つの抽出実験を行なった。実験5〜7は実施例Iに使用したのと同じ出発湿ケーキのポリマーAと同じ手順を用いて

行なった。実験5は脱水し、抽出し、175°Cでリンスした。実験6は脱水し、抽出し、150°Cでリンスした。実験7は200°Cで脱水し、濾過の為に125°Cまで冷却し、125°Cでリンスした。濾過は250メッシュのスクリーンを用いて行なった。

【0041】プロセス条件と結果は表IIに示されている。各実験ともポリマーの回収は良好ではあったが、低い脱水、抽出、リンスの温度を使用しても実施例Iでの温度の使用よりもオリゴマーの除去には(高い溶融流量と低いQCMの低下を示した)余り効果は無かった。

【0042】

表 II
PPSの処理*

	ポリマー		
	5	6	7
<u>脱水段階</u>			
温度, °C	175	150	200
頭上からのNMP, g	19.2	21.8	31.8
頭上からのH ₂ O, g	129.6	110.9	131.4
<u>抽出段階</u>			
時間, 分	60	60	冷却中
温度, °C	175	150	200→125
スクリーン, メッシュ	250	250	250
<u>リンス段階</u>			
温度, °C	175	150	125
スクリーン, メッシュ	250	250	250
<u>回収されたPPS</u>			
重量, g	95.4	95.2	94.9
溶融流量, g/10分	259.2	259.4	259.1
290°CでのQCM	1.8	**	**

注) * 出発PPS-A、乾燥流量=432g/10分。

** 測定せず。

【0043】

【実施例III】この実施例は、本発明のプロセスの抽出温度より高い抽出温度は高い温度の使用から来るポリマーの変化の為に不適當であることを示す対照実験を提供する。実験8と9は脱水温度が205°C、抽出温度が265°C、そしてリンス温度が100°Cで行なわれた。

【0044】結果は表IIIに示す。減少したQCM値によって示される如く、処理によって低分子量物質は除去されたけれどもGPC曲線はポリマーの分子量は元のPPSから実際には増加していたことを示した。これは多分高温の化学反応に因るものと思われる。

【0045】

表 III
PPSの処理

	ポリマー	
	8	9
元のPPS	A*	A*
湿潤PPS, g	300	300
NMP, g	1000	1000
<u>脱水段階</u>		
温度, °C	205	205
頭上からのNMP, g	32.3	44.2
頭上からのH ₂ O, g	157.5	158.4
<u>抽出段階</u>		
温度, °C	265	265
時間, 分	60	60
<u>リンス段階</u>		
温度, °C	100	100
<u>回収されたPPS</u>		
重量, g	102.6	86
溶融流量, g/10分	283	248
290°CでのQCM	0.7	0.8

* 出発PPS A, 乾燥流量-432g/10分

【0046】

【実施例IV】PPS重合に於ける初期の実施例でPPS抽出から回収されたNMPの使用を此の実施例で実証する。一連の五つのPPS重合を1リットル容の反応器の

中で行なった。
【0047】反応器に水性のNaSH、固体のNaOH、固体の酢酸ナトリウム、及びNMPを装入して1.00グラムモルのスケールで重合を行なった。この混合物を脱水段階で水を除去する為に脱水した。脱水が終了した時点で、反応器を冷却し、NMPに溶解したDCBを添加し、混合物を3時間で約245°Cに加熱した。反応混合物を一晩中放置して冷却した。

【0048】粗PPS製品を熱脱イオン水で数回洗浄し、真空オープン中で乾燥してPPSの粉末を得た。

【0049】対照の重合実験10と11には新しいNMPを使用した。実験12と13では、それ以前の抽出か

ら得られたリサイクルNMPを脱水段階の為に使用し、脱水後に反応器に装入するDCBを新しいNMPに溶解した。実験12と13で使用した全部のNMPの67重量パーセントはリサイクルの（抽出濾液）NMPであった。実験14では、脱水と重合に使用したNMPは全部リサイクル（抽出濾液）NMPであった。

【0050】PPSの重合の結果は表IVに要約されている。若干のリサイクルNMPを用いて行なった実験12と13は、結果では対照実験10と11に類似していた。実験14（全部リサイクルNMPを使用）の溶融流量は高かったが、これは恐らく脱水が不十分であった為に重合混合物中に過剰の水を残したことに因るものであろう。リサイクルNMPを用いて造ったポリマーの灰分含量は増加したが、これは熱水洗浄を行なえば減少できたであろう。

【0051】

表 IV
PPSの重合

	重合				
	10	11	12	13	14
NMP	新鮮	新鮮	再循環	再循環	再循環
NMPリサイクル%	0	0	67	67	100
ポリマー収率, %	92.4	89.7	93.5	81.1	95.2
溶融流量, g/10分	396	412	438	441	872
灰分, 重量%	0.66	0.60	0.86	0.76	0.99

【0052】

【実施例V】この実施例はPPS抽出段階からのリサイクルNMPを用いた、より大規模なPPS重合を示す。実施例Iに記述した手順を用いて、340リットル容の反応器の中で五つのPPSポリマーを調製した。対照実験15では新鮮なNMPのみ使用した。実験16~19

では、前のPPS抽出段階から出たリサイクルNMPを若干の新鮮なNMPと一緒に使用した。
【0053】表Vは重合実験の結果を示す。実験16~19でのリサイクルNMPの使用は、対照実験15の場合*

* 合と略同じ性質のPPS製品を齎らした。実験17、18、19では、熱水洗浄溶液に酢酸カルシウムを添加した。交錯ブレンド(cross blending)を避ける為に各バッチ間でポリマー乾燥器は十分洗浄したので、ポリマーの収量は普通の場合よりも低い。ポリマー19のQCM値は、非抽出のPPSサンプルには典型的なもので、抽出されたオリゴマーを含むNMPをリサイクルすることによるオリゴマーの蓄積増大が無いことを示している。

【0054】

表 V
PPSの重合

	重合				
	15	16	17	18	19
新鮮なNMP, kg	130.6	28.6	28.6	28.6	28.6
リサイクルNMP, kg	0	111	111	111	111
ポリマー収率, %	77.5	69.5	81.7	70.3	85.1
溶融流量, g/10分	252	370	438	279	280
灰分, 重量%	0.44	0.43	0.57*	0.52*	0.59*
290℃でのQCM	**	**	**	**	1.8

注) * 熱水洗浄溶液に酢酸カルシウムを添加した。

** 測定せず。

【0055】

【実施例VI】リサイクルNMPを用いて造ったポリマーの機械的性質を測定する為に実施例Vから得られたポリマー18を混練配合し、射出成型した。比較の為に同じく工業用PPSのサンプルも混練配合した。

【0056】プラスチックの袋に入れたPPS粉末、ガラス繊維および添加剤の混合物をタンブラーでブレンドしてコンパウンドを調製した。選択したガラス繊維と添加剤は次の通りであった。G-フィラメントのガラス繊維、この実施例では、Owens-Corning社の

OC497EE; エポキシシラン、この実施例では、Union Carbide社の γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランTC-100; ヒドロタルサイト、この実施例では、協和化学工業(株)社のDHT-4A; ポリエーテルエーテルケトン、この実施例では、ICI社の380 P; 高密度ポリエチレン、この実施例では、Phillips Chemical Company製品のTR-161。このドライブレンドを、次に1.5吋、長さ直径の比が24:1のDavis Standardの一軸スクルー押出機の中で設

定温度330~340℃で熔融混合した。押出物を細断し、次いでArburg ECO 305射出成型機を用いて試験片に成型した。使用した手順は当該技術に熟練した人々にとって公知のものである。総てのサンプルは試験前に200℃で2時間アニールした。機械的性質をASTM手順D638と790を用いて測定した。

【0057】混練配合の結果は表VIに示す。リサイクル*

*のNMPを用いて造ったコンパウンド21は、コンパウンド20のそれらより僅かに低い物理的性質を持っている。明らかに、コンパウンド21の中に使用したシランは、ポリマー18の熱水洗浄に使用した酢酸カルシウムの為に普通の物より効果は劣る。

【0058】

表 VI

PPSコンパウンドの機械的性質

	コンパウンド	
	20	21
ポリマー	*	18
ポリマー, 重量%	57.5	57.5
TC-100 シラン, 重量%	0.8	0.8
曲げ弾性率, MPa	13,600	14,000
曲げ強さ, MPa	289	227
引っ張り強さ, MPa	184	150
伸び, %	1.30	1.04
アイゾッド衝撃強さ, J/m		
ノッチ付き	75	59
ノッチ無し	640	438

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のプロセスの好ましい具体例を略図的な線図に描いたもの。

【図2】ポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーと本発明に従って処理した後の同じポリマーのゲル透過クロマトグラフィーの結果を比較して描いたもの。

【符号の説明】

1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17, 19,

21, 23, 27, 29, 33 流れ

2 脱水容器

6 抽出容器

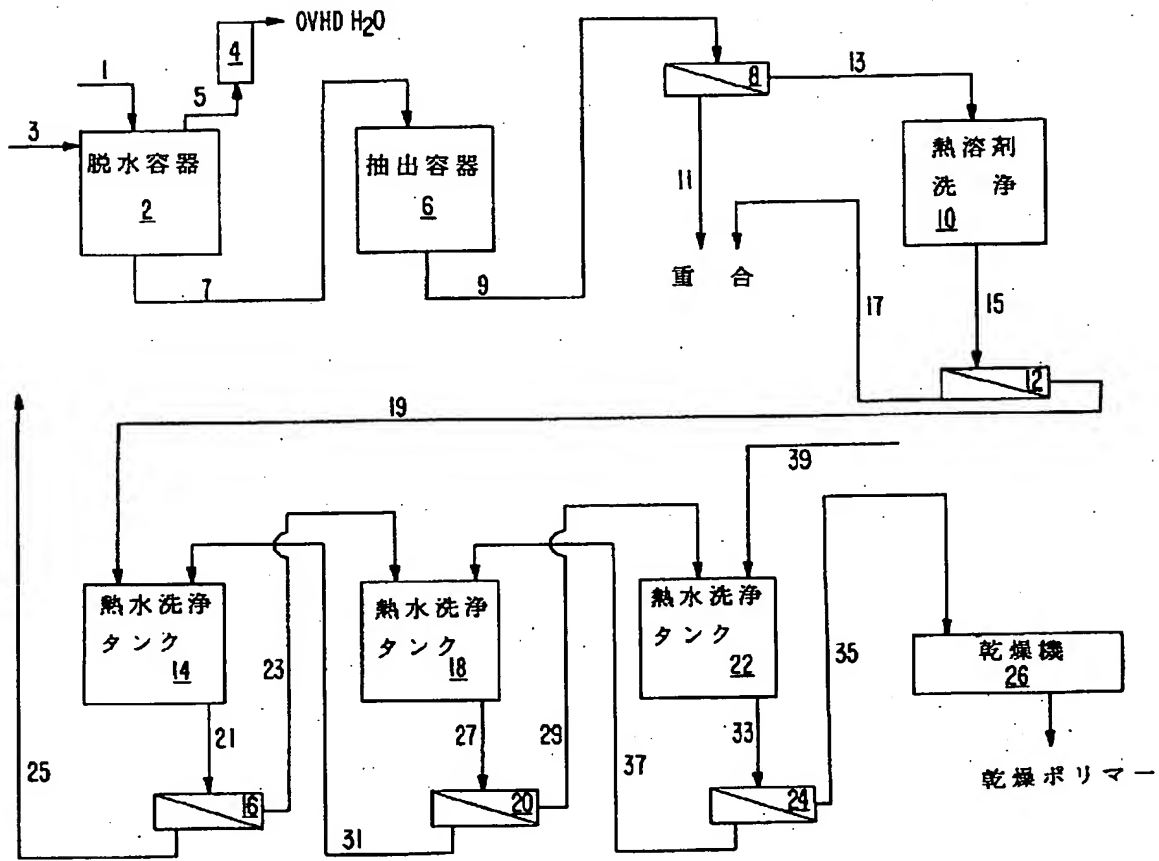
10 溶剤洗浄装置

8, 12, 16, 20, 24 分離手段

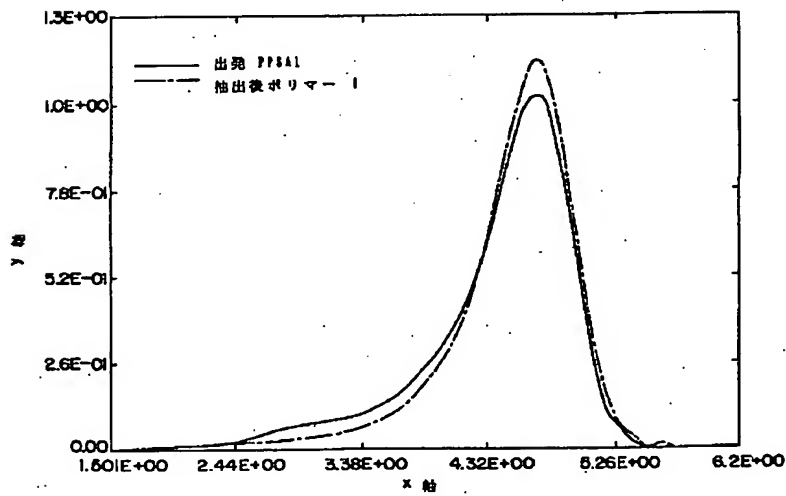
14, 18, 22 熱水洗浄タンク

26 乾燥機

【図1】



【図2】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.